

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

Corresponds to GIB1496017  
(11) N° de publication :

2 264 896

(A n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction).

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 75 08399**

(54)

Procédé de production de fibres à base de pullulane et fibres ainsi obtenues.

(51)

Classification internationale (Int. Cl.<sup>2</sup>). D 01 D 1/00; D 01 F 6/00; D 21 H 3/28.

(22)

Date de dépôt ..... 18 mars 1975, à 15 h 6 mn.

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée au Japon le 20 mars 1974,  
n. 31.916/1974 au nom de la demanderesse.*

(41)

Date de la mise à la disposition du  
public de la demande .....

B.O.P.I. — «Listes» n. 42 du 17-10-1975.

(71)

Déposant : Sociétés dites : SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED et HAYASHIBARA  
BIOCHEMICALS LABORATORIES, INC., résidant au Japon.

(72)

Invention de :

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

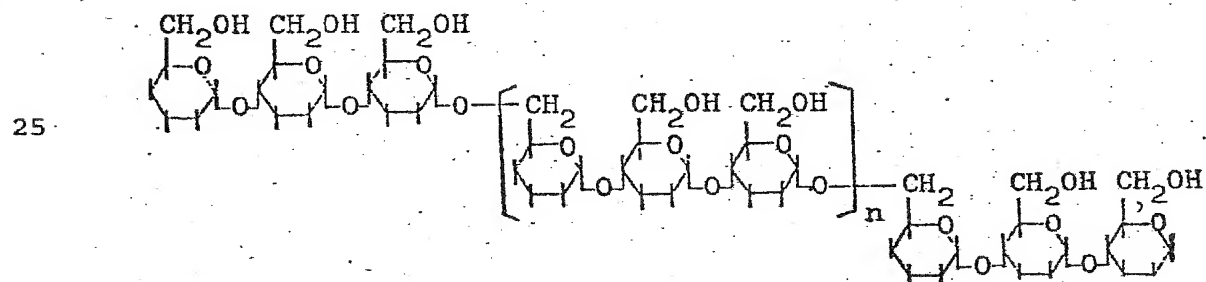
(74)

Mandataire : Office Blétry.

La présente invention concerne un procédé de production d'une nouvelle fibre ou filament à base de pullulane qui est un polymère comportant des motifs de maltotriose.

Le pullulane se décompose à environ 250°C, lorsqu'il est chauffé à l'état absolument sec, mais ne fond pas à une température comprise entre la température ambiante et la température de décomposition thermique ci-dessus mentionnée. Le brevet japonais en instance (Kokaï) n° 21 739/73, mentionne un procédé dans lequel le pullulane est amené à sa température de fusion par addition d'eau en tant que plastifiant et est ensuite fondu ou traité. Selon ledit brevet, il est possible de connaître qu'une fibre peut être obtenue en soumettant le pullulane contenant moins de 25 % d'eau, à une extrusion à une température de 110° à 120°C sous une pression de 100 à 150 kg/cm<sup>2</sup>.

Le pullulane concerné par la présente invention est un haut polymère linéaire dont les motifs de maltotriose, qui est un trimère du glucose, sont liés de façon répétée, par des liaisons  $\alpha$  qui sont différentes de celles dudit trimère, ledit pullulane ayant une structure moléculaire représentée par la formule



30 dans laquelle  $n$  est un nombre entier compris entre 20 et 10.000 qui représente le degré de polymérisation.

Jusqu'à présent, le pullulane était connu comme substance visqueuse soluble dans l'eau, mais complètement inconnue dans les domaines d'application de la fibre industrielle.

35 Alors que le pullulane concerné par la présente invention contient des motifs de glucose dans sa molécule, il est complètement différent dans sa structure moléculaire et notamment différent dans ses propriétés, de l'amidon, l'amidon

oxydé, l'amidon diastasé, l'amidon éthérifié, l'amidon cationisé, l'amidon aminé, la cellulose, l'alcoyl-cellulose, l'hydroxalcoyl-cellulose, la carboxyméthyl-cellulose et la gomme arabique qui sont des dérivés conventionnels du glucose composés principalement de motifs de glucose, comme dans le cas du pullulane.

Parmi les propriétés remarquables du pullulane, celles qui se distinguent plus particulièrement sont sa solubilité spécifique bien définie dans l'eau et son excellente aptitude au filage. En considérant plus attentivement ce dernier point, les présents inventeurs ont mené à bien de longues études qui les ont conduits à découvrir un procédé de transformation du pullulane en fibres et de confirmer que les fibres ou filaments ainsi obtenus possédaient d'excellentes propriétés.

Un objet de la présente invention est donc de prévoir une nouvelle fibre à base de pullulane présentant une bonne résistance lui permettant d'être avantageusement utilisée dans la pratique, tout en ayant une bonne solubilité dans l'eau.

Un autre objet de l'invention est de prévoir un procédé de production de ladite fibre ou filament.

D'autres objets et avantages de l'invention vont devenir apparents à la lecture de la description détaillée qui suit.

La présente invention concerne un procédé de production d'une substance fibreuse caractérisé par le fait qu'une solution aqueuse contenant du pullulane ou une masse fondue de pullulane plastifié dans l'eau est portée à une température inférieure ou égale à 100°C, de préférence comprise entre 70° et 20°C ou mieux encore, entre 50° et 20°C, puis extrudée au moyen d'une filière dans une phase gazeuse.

Les présents inventeurs ont découvert que puisque le pullulane avait une forte affinité pour l'eau, il pouvait être facilement filé à une température plus basse que celle mentionnée dans le mémoire ci-dessus, en considérant d'abord que le pullulane et l'eau froide sont miscibles de façon homogène en toutes proportions, ensuite qu'une solution aqueuse de pullulane présente une très bonne aptitude au filage et enfin qu'une solution aqueuse de pullulane conserve sa stabilité pendant une longue période de temps. Une nouveauté de la présente

invention réside dans le fait qu'une solution apte au filage constituée par une solution aqueuse de pullulane ou par de l'eau contenant une masse de pullulane fondu est filée à une température relativement basse, inférieure ou égale à 100°C.

5 Le pullulane est très soluble dans l'eau et, particulièrement, dans l'eau froide, dans laquelle sa solubilité est reconnue comme étant la plus élevée de tous les polymères solubles dans l'eau. Un polymère classique soluble dans l'eau, par exemple, l'alcool polyvinylique est très peu soluble  
10 dans l'eau froide en général bien que ce degré de solubilité dans l'eau soit fonction du degré de saponification de l'alcool polyvinylique et c'est une technique opératoire courante que celle consistant à préparer une solution aqueuse d'alcool polyvinylique en pulvérisant de la vapeur maintenue au-dessus  
15 de 110°C dans le système contenant l'alcool polyvinylique à dissoudre. D'un autre côté, la carboxyméthyl-cellulose qui est également un polymère soluble dans l'eau, présente, lorsqu'il est versé dans l'eau en une seule fois, un grave inconvénient appelé "état de non-dissolution" qui rend très  
20 difficile l'obtention d'une solution aqueuse homogène. Par contre, le pullulane utilisé dans la présente invention a une solubilité dans l'eau bien déterminée lorsqu'on la compare à celle de l'alcool polyvinylique ou à celle de la carboxyméthyl-cellulose qui lui permet de se dissoudre rapidement  
25 dans l'eau, même dans l'eau froide. De plus, lorsqu'elle est comparée à la viscosité d'une solution aqueuse d'un autre polymère soluble dans l'eau qui a le même poids moléculaire et la même concentration, la viscosité d'une solution aqueuse de pullulane est nettement inférieure à celle d'une solution  
30 aqueuse non seulement de la carboxyméthyl-cellulose, mais encore, de l'alcool polyvinylique qui est, cependant, connu pour avoir une viscosité relativement faible. Cette faible viscosité de la solution aqueuse de pullulane associée à la solubilité bien établie du pullulane dans l'eau, ont permis à la solution aqueuse  
35 de pullulane d'être utilisée en tant que solution apte au filage et de pouvoir être facilement transformée en filaments par extrusion au travers d'une filière débouchant dans l'air, dans l'azote ou dans toute autre phase gazeuse, tout en réglant

la température de la solution à une valeur tout au plus égale à 100°C.

D'un autre côté, à ce jour, on peut affirmer qu'aucune découverte n'a été faite concernant le filage des matières amylacées en général, excepté peut-être dans la documentation tirée de "Sen-i To Kogyo (Fibers and Industries)" de Doya et al, Vol. 5, N° 9, page 441 (1972). Ce document nous apprend que lorsque de l'amidon de maïs, de riz, de la farine de millet, de la farine de blé ou toute autre espèce de produit amylacé, est additionné de 10 à 50 % d'eau et que le mélange résultant est soumis immédiatement à un traitement à chaud, puis refroidi pour obtenir une solution gélatineuse apte au filage contenant une certaine teneur homogène en eau et enfin, chauffé à nouveau à une température comprise entre 90° et 120°C, il peut être extrudé et transformé en filaments. Contrairement à cela, le pullulane utilisé dans la présente invention peut absorber de façon homogène, une quantité optionnelle d'eau, soit sous forme de vapeur ou d'eau pulvérisée, de sorte qu'il ne requiert pas d'opération préliminaire de chauffage pour contribuer à la dispersion homogène de l'eau. L'amidon est cristallin et il est donc nécessaire de le chauffer pour obtenir sa dissolution, tandis que le pullulane n'étant pas cristallin, sa manipulation est rendue facile, ce qui amène à dégager de notables avantages dans la production des filaments de pullulane. En outre, l'état cristallin de l'amidon et l'état non cristallin du pullulane sont à l'origine d'une grande différence de stabilité entre les deux substances lorsqu'elles sont mises sous forme de solutions aqueuses. Ce qui revient à dire qu'une solution aqueuse de pullulane est stable tout au long d'une importante période de temps même lorsqu'elle est utilisée en une quelconque concentration donnée et ne donne lieu à aucun phénomène de "vieillissement" par exemple, de gélification comme cela est observé dans les solutions aqueuses amylacées. En conséquence, une solution aqueuse de pullulane ou une masse fondue de pullulane plastifiée avec l'eau, peut être facilement filée et transformée par extrusion en filaments au travers d'une filière, dans l'air, dans une atmosphère azotée ou dans toute autre atmosphère gazeuse et ce, à une

température relativement basse toujours inférieure à 100°C, ce que l'on ne peut pas espérer obtenir avec les matières amy-lacées.

- C'est une des caractéristiques du pullulane que,
- 5 même lorsque la solution aqueuse de pullulane ou une masse fondue de pullulane se trouve lors du filage à une température relativement basse comparée à celle d'une solution d'amidon ou d'une solution de matière amy-lacée similaire, cette solution de pullulane a une viscosité faible et peut être, par conséquent,
- 10 extrudée sous une pression d'extrusion relativement basse. Cette aptitude au filage d'une solution aqueuse de pullulane ou d'une masse fondue de pullulane à une température relativement basse comprise entre 0° et 100°C, y compris à la température ambiante, n'est pas seulement avantageuse du seul point de vue
- 15 du rendement thermique, mais encore, en ce qui concerne le contrôle de la température de la solution de filage, de sorte que le maintien d'une température uniforme dans cette solution peut être facilité pour fabriquer des filaments extrudés exempts d'irrégularités et rendre possible l'obtention de
- 20 fibres répondant à des critères de qualité bien définis.

La résistance à la traction des fibres d'amidon produites selon le processus décrit dans le mémoire précédemment cité est d'environ 300 kg/cm<sup>2</sup>, tandis que celle des filaments ou fibres de pullulane produits selon le procédé de la présente

25 invention est de 2520 kg/cm<sup>2</sup>, c'est-à-dire, plus de huit fois la résistance des fibres d'amidon (voir l'exemple I ci-après).

La teneur en eau de la solution de pullulane apte au filage utilisée dans la présente invention est comprise entre 5 et 99 % en poids, de préférence, entre 30 et 80 % en poids,

30 et les filaments ainsi filés peuvent être obtenus en combinant convenablement la température de la solution apte au filage, au poids moléculaire de pullulane, à la forme et aux dimensions de la filière d'extrusion ainsi qu'à la pression d'extrusion. Par exemple, dans le cas où une solution de pullulane apte au

35 filage ayant un poids moléculaire de 150.000 est extrudée dans une filière cylindrique de 0,3 mm de diamètre et de 1 mm de longueur à la température ambiante, sous une pression comprise entre 1 et 10 kg/cm<sup>2</sup>, la teneur en eau de ladite solution

se trouvera dans la gamme de 30 à 80 % en poids, de préférence entre 50 et 70 % en poids.

Dans le filage selon la présente invention, le pullulane peut être additionné, outre l'eau, d'un plastifiant, d'un amollissant, d'un alcool polyvalent tel que la glycérine, le sorbitol, le maltitol, l'éthylène glycol, le propylène glycol, le polyéthylène glycol ou polypropylène glycol ou le diméthyl sulfoxyde.

Si nécessaire, la solution apte au filage peut être soumise, afin d'améliorer les propriétés physiques des filaments extrudés ainsi que des tissus qui en dérivent, à un filage mixte en admixtion avec un autre polymère soluble dans l'eau tel que l'alcool polyvinylique, le polyéthylène-imine, le polyacrylamide, l'acide polyacrylique, le polyacrylate de sodium, la polyvinyle pyrrolidone, l'oxyde de polyéthylène, l'alginate de sodium, la carboxyméthyl-cellulose ou l'hydroxyéthyl-cellulose, ou bien avec un autre polymère non-soluble dans l'eau tel que l'acétate de polyvinyle, l'acrylate de polyéthyle, l'acrylate de polypropyle, l'acrylate de poly-n-butyle, l'acide polyméthacrylique, le méthacrylate de polyméthyle, le méthacrylate de polypropyle, le méthacrylate de polybutyle, le polystyrène, le chlorure de polyvinyle, le chlorure de polyvinylidène, le polyacrylonitrile ou le copolymère éthylène-acétate de vinyle.

De plus, la solution apte au filage peut comprendre des additifs inorganiques et organiques tels que des colorants et des teintures, des anti-oxydants tels que la phényl- $\alpha$ -naphtylamine, la phényl- $\beta$ -naphtylamine, la N,N'-diphényl-p-phénylènediamine, la N,N'-di- $\beta$ -naphtyl-p-phénylènediamine, la N,N'-diaryl-p-phénylènediamine, la N-isopropyl-N'-phényl-p-phénylènediamine, l'alcool- $\alpha$ -naphtylamine, la 6-éthoxy-2,2,4-triméthyl-1,2-dihydroquinoline, le 1,1-bis(4-hydroxyphényl)cyclohexane, le 2,6-di-tert-butyl-p-crésol, le 2,2'-méthylènebis-(4-méthyl-6-tert-butylphénol), le 4,4'-thiobis-(6-tert-butyl-3-méthylphénol), le phénol styréné; des absorbeurs de rayons ultra-violetts tels que le phénylsalicylate, le p-octylphényl-salicylate, le 4-tert-butylphényl-salicylate, la 2,4-dihydroxybenzophénone, la 2-hydroxy-4-méthoxy-

benzophénone, la 2,2'-dihydroxy-4-méthoxybenzophénone, la 2-hydroxy-4-octoxybenzophénone, la 2-hydroxy-4-méthoxy-2'-carboxybenzophénone, la 2,2'-dihydroxy-4,4'-diméthoxybenzophénone, le résorcinol monobenzoate, le 2-(2'-hydroxy-5'-méthylphényl) benzotriazole ;  
les charges telles que du carbonate de calcium, de l'argile, du fluorure de calcium activé, de la dolomite, du talc, de l'alumine blanche, de la poudre de mica, du sulfate d'alumine et du sulfate de baryum ; et  
des retardateurs de flamme tels que l'oxyde d'antimoine, l'oxyde d'antimoine renfermant du silicium, le tris-( $\beta$ -chloréthyle)phosphate, le tris(chloropropyl)phosphate, le tris(dichloropropyl)phosphate, le tris(2-brométhyl)phosphate, le triphénylphosphite, le tris(2-chloréthyl)phosphite, la paraffine chlorée et le tétrabrométhane.

Les fibres filées selon la présente invention peuvent être étirées à la vapeur entre 60°C et 120°C, de sorte que ces fibres peuvent être améliorées en résistance à la traction, en module d'élasticité (module de Young) et en résistance aux noeuds.

Les filaments de pullulane sont très utiles dans différents domaines d'application. D'un autre côté, ils ont une grande solubilité dans l'eau, de sorte qu'il est nécessaire de faire le meilleur usage des propriétés caractéristiques du pullulane en améliorant, de façon appropriée au cas considéré, les fibres de pullulane en contrôlant le degré de solubilité dans l'eau, ou en insolubilisant ces fibres en fonction de la nature des applications pratiques. Dans ce but, les fibres de pullulane peuvent être insolubilisées par réticulation avec des agents de réticulation pour des composés contenant des groupes hydroxy, comprenant des aldéhydes tels que le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, le n-butylaldéhyde et le glyoxal, différentes résines époxy, des diisocyanates et des composés renfermant des radicaux méthylol tels que le diméthylol-urée et le diméthylol-éthylène-urée. A titre de variante, les filaments de pullulane peuvent être insolubilisés en incorporant des bichromates dans les filaments puis en réticulant les filaments à la lumière.



Il est également possible d'insolubiliser les filaments de pullulane en incorporant préalablement, dans la solution de pullulane apte au filage, un mélange comprenant des monomères mono-fonctionnels tels que l'acrylamide, l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle ou la N-vinyl-pyrrolidone et des monomères poly-fonctionnels tels que l'éthylène glycol diméthacrylate, et un polyéthylène glycol diméthacrylate comme le diéthylène glycol diméthacrylate, le triéthylène glycol diméthacrylate, le nonaéthylène glycol diméthacrylate ou le méthylène-bis-acrylamide et un amorceur tel que le peroxyde d'hydrogène, le persulfate d'ammonium, le persulfate de potassium, le nitrate de cérium(IV) ammonium, le sulfate de cérium(IV) ammonium, l'azobis-isobutyronitrile, le t-butylperoxyde, le di-t-butylperoxyde, le peroxyde de dicumyle, l'hydroperoxyde de cumène et l'hydroperoxyde de t-butyle, en filant le mélange résultant pour obtenir des fibres de pullulane, puis en réticulant les fibres par application de chaleur, de lumière ou de radiations. En outre, afin de contrôler convenablement la solubilité dans l'eau des fibres de pullulane, on peut utiliser un pullulane modifié préparé en soumettant ce dernier à une estérification, une alkyl éthérification, une hydroxy alkyl éthérification, une carboxyalkyl éthérification, un traitement au phosphate, une oxydation, une réduction ou une copolymérisation par greffage avec un monomère vinylique.

Les caractéristiques d'une fibre de pullulane obtenue par le procédé de filage selon l'invention sont les suivantes :

- 1) La fibre se dissout très rapidement, non seulement dans l'eau chaude, mais aussi dans l'eau froide.
- 2) La résistance à la traction et le module d'élasticité (module d'Young) d'une seule fibre présentant des valeurs telles que la fibre peut être utilisée pratiquement d'une manière satisfaisante même si elle n'a pas été étirée (voir les exemples 1 et 2 ci-après).
- 3) La fibre présente un éclat de surface très beau rappelant celui de la soie.
- 4) La fibre est incolore et transparente et sa surface, ainsi que son intérieur, présentent une excellente aptitude à recevoir la teinture.

- 5) La fibre est hydrophile et peut absorber l'humidité de sorte qu'elle n'engendre aucune électricité statique, elle est donc antistatique.
- 6) La fibre est comestible, non toxique, sans saveur, et inodore et, bien sûr, elle n'irrite pas la peau.
- 7) Même lorsqu'elle brûle, la fibre n'engendre aucun gaz délétère ou toxique tel que les chlorures et les oxydes d'azote. En outre, la fibre après usage peut être mise au rebut dans l'état où elle se trouve, car elle se décompose spontanément en eau et en impuretés sans poser de problème de pollution concernant le traitement des déchets.
- En tenant compte des différentes propriétés énoncées ci-dessus, on peut classer les fibres de pullulane en différentes catégories d'utilisation. Par exemple, les fibres de pullulane peuvent être transformées en papiers en les traitant pour la fabrication en mélange avec de la pulpe de bois, des fibres de chanvre et de ramie, en utilisant comme agent de dispersion un alcool hydrophile à poids moléculaire faible tel que le méthanol, l'éthanol ou l'isopropanol, ou bien un solvant organique hydrophile tel que l'acétone qui ne dissout pas le pullulane. Les papiers ainsi obtenus sont rapidement dissous par l'eau tout en présentant une excellente aptitude à l'impression, de sorte qu'ils peuvent être utilisés avec succès pour les documents secrets. De plus, ils sont solubles dans l'eau, sont comestibles et peuvent être facilement digérés, de sorte qu'ils peuvent être utilisés comme emballages de médicaments à usage interne, et comme petits sacs destinés à contenir des condiments pour usage instantané avec les produits alimentaires et pour envelopper du thé, du café, du cacao en poudre, ainsi que d'autres produits. En outre, ils sont solubles dans l'eau et n'irritent pas la peau, de sorte qu'ils peuvent être utilisés par les femmes comme coton hygiénique, papiers de toilette, mouchoirs tous usages, etc...

A titre de variante, les fibres de pullulane peuvent être utilisées comme liants pour les tissus non-tissés en tirant avantage de leur viscosité. Lorsque des fibres à base de pullulane qui a été partiellement insolubilisé à l'eau, sont filées, soit seules, soit en mélange avec d'autres fibres,

les fibres résultantes peuvent être utilisées dans la fabrication des sous-vêtements ou autres vêtements, en considérant que la facilité d'absorption de l'humidité, les propriétés antistatiques et l'aptitude à recevoir la teinture constituant  
5 autant d'avantages pour ces fibres.

Le pullulane utilisé dans la présente invention peut être obtenu par des procédés autres que celui qui a été décrit plus haut.

A l'heure actuelle, il peut être isolé et recueilli comme  
10 me substance visqueuse secrétée par une liqueur de culture d'une souche appartenant au genre Pullularia qui est un micro-organisme incomplet, c'est-à-dire qu'une souche de bactéries de l'espèce Pullularia pullulans est soumise à l'agitation à 24°C pendant 5 jours dans un milieu contenant 10 % d'amidon  
15 partiellement hydrolysé, 0,5 % de  $K_2HPO_4$ , 0,1 % de NaCl, 0,02 % de  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ , 0,06 % de  $(NH_4)_2SO_4$  et 0,04 % d'extrait de levure, de sorte que le pullulane ainsi obtenu sous forme d'une substance visqueuse secrétée par les cellules dans la liqueur de culture. Si nécessaire, les cellules sont enlevées de la li-  
20 queur de culture par centrifugation et la partie surnageante est chargée avec du méthanol pour déposer un précipité de pullulane. Après avoir répété la dissolution dans l'eau et la précipitation par le méthanol, on peut obtenir du pullulane purifié. Ce pullulane varie quelque peu dans ses propriétés  
25 physiques selon l'espèce de souche de bactéries utilisée. Cependant, ces variations n'ont pas de répercussions importantes sur les propriétés du pullulane utilisé sous forme de fibres.

Le poids moléculaire du pullulane utilisé dans les applications de la présente invention n'est pas limité d'une  
30 façon stricte, mais il est préférable qu'il soit compris entre 10 000 et 5 000 000.

La présente invention est illustrée en détail en faisant ci-dessous référence à quelques exemples qui n'ont, cependant, aucun caractère limitatif.

#### 35 EXEMPLE 1

Du pullulane qui avait un poids moléculaire d'environ 150 000 fut dissous dans l'eau pour préparer une solution apte au filage contenant 40 % en poids dudit pullulane. Cette

solution apte au filage fut extrudée à la température ambiante (23°C) sous une pression égale à  $2 \text{ kg/cm}^2$  au travers d'une filière cylindrique de 0,3 mm de diamètre et de 1 mm de longueur dans l'air à la température ambiante. Le brin sortant de la

5 filière fut enroulé au moyen d'une bobineuse, de sorte que des filaments filés furent obtenus pendant que l'eau contenue dans ces filaments s'évaporait dans l'air. Les filaments ainsi obtenus avaient un diamètre d'environ 20 microns, et à l'état non-étiré, ils présentaient une résistance à la traction de

10  $2520 \text{ kg/cm}^2$ , un allongement de 20 % et un module d'élasticité égal à  $15\,000 \text{ kg/cm}^2$ . Lorsque ces filaments furent trempés dans l'eau à la température ambiante, ils furent dissous instantanément.

#### EXEMPLE 2

15 Un filament de pullulane extrudé dans les mêmes conditions que dans l'exemple 1 fut étiré dans la vapeur à 90°C jusqu'à trois fois sa longueur initiale. Le filament de pullulane ainsi étiré avait une résistance à la traction de  $2\,900 \text{ kg/cm}^2$ , un allongement de 17 % et un module d'élasticité égal à

20  $28\,000 \text{ kg/cm}^2$ . Lorsqu'on le trempa dans l'eau à la température ambiante, le filament y fut dissous instantanément.

#### EXEMPLE 3

Une certaine quantité de pullulane ayant un poids moléculaire d'environ 20 000 fut amenée à une teneur en eau de

25 30 % en poids par pulvérisation d'eau. Ce pullulane ainsi traité fut extrudé à 70°C sous une pression de  $30 \text{ kg/cm}^2$  au travers d'une filière cylindrique de 0,5 mm de diamètre et de 1 mm de longueur dans l'air à la température ambiante et les filaments résultants furent bobinés. Ils avaient un diamètre d'environ

30 30 microns et ces filaments non-étirés avaient une résistance à la rupture égale à  $2\,610 \text{ kg/cm}^2$ , un allongement de 18 % et un module d'élasticité de  $16\,500 \text{ kg/cm}^2$ . Lorsqu'on trempa un de ces filaments dans l'eau à la température ambiante, il fut instantanément dissous.

# REVENDICATIONS

1.- Procédé de production d'une fibre ou filament à base de pullulane, caractérisé en ce que l'on utilise comme solution apte au filage une solution aqueuse de pullulane ou une masse fondue de pullulane plastifiée avec de l'eau et en ce que l'on soumet la solution apte au filage à une extrusion à une température au plus égale à 100°C, au travers d'une filière, dans une phase gazeuse.

2.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la solution apte au filage contient 5 à 99 % d'eau.

3.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la solution apte au filage contient un plastifiant ou un amollissant.

4.- Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le plastifiant ou l'amollissant est la glycérine, le sorbitol, le maltitol, l'éthylène glycol, le propylène glycol, le polyéthylène glycol, le polypropylène glycol ou le diméthyl sulfoxyde.

5.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la solution apte au filage est utilisée en mélange avec un polymère soluble dans l'eau, ou avec une émulsion d'un polymère non-soluble dans l'eau.

6.- Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le polymère soluble dans l'eau est l'alcool polyvinylique, la polyéthylène imine, le polyacrylamide, l'acide polyacrylique, le polyacrylate de sodium, la polyvinyl pyrrolidone, l'oxyde de polyéthylène, l'alginate de sodium, la carboxyméthyl-cellulose ou l'hydroxyéthyl cellulose.

7.- Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le polymère insoluble dans l'eau est l'acétate de polyvinyle, l'acrylate de polyéthyle, l'acrylate de polypropyle, l'acrylate de poly-n-butyle, l'acide polyméthacrylique, le méthacrylate de polyméthyle, le méthacrylate de polypropyle, le méthacrylate de polybutyle, le polystyrène, le chlorure de polyvinyle, le chlorure de polyvinylidène, le polyacrylonitrile ou le copolymère éthylène-acétate de vinyle.

8.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la solution apte au filage comprend au moins un membre

sélectionné dans le groupe constitué par les colorants, les antioxydants, les absorbeurs de rayons ultra-violet, les charges et les retardateurs de flamme.

5 9.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la solution apte au filage comprend un monomère monofonctionnel, un monomère polyfonctionnel et un amorceur.

10 10.- Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le monomère monofonctionnel est l'acrylamide, l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle ou la N-vinyle pyrrolidone.

15 11.- Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le monomère polyfonctionnel est l'éthylène glycol diméthacrylate, le diéthylène glycol diméthacrylate, le triéthylène glycol diméthacrylate, le nonaéthylène glycol diméthacrylate ou le méthylène-bis-acrylamide.

20 12.- Procédé selon la revendication 9, dans lequel l'amorceur est le peroxyde d'hydrogène, le persulfate d'ammonium, le persulfate de potassium, le nitrate de cérium (IV) ammonium, le sulfate de cérium(IV) ammonium, l'azobis-isobutyronitrile, le peroxyde de t-butyle, le peroxyde de di-t-butyle, le peroxyde de dicumyle, l'hydroperoxyde de cumène ou l'hydroperoxyde de t-butyle.

25 13.- Fibre à base de pullulane obtenue par le procédé selon la revendication 1.

14.- Fibre selon la revendication 13, caractérisée en ce qu'elle a été étirée à une température comprise entre 60°C et 120°C.

30 15.- Fibre selon la revendication 13, caractérisée en ce qu'elle a été insolubilisée par réticulation avec le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, le n-butylaldéhyde, le glyoxal, une résine époxy, un diisocyanate, le diméthylol-urée, ou le diméthylol-éthylène urée.

35 16.- Fibre selon la revendication 13, caractérisée en ce qu'elle a été insolubilisée par un traitement avec un bichromate et par la lumière.

17.- Fibre à base de pullulane obtenue par le procédé selon la revendication 9, caractérisée en ce qu'elle a été insolubilisée par réticulation après filage, par un traitement à la chaleur, à la lumière ou aux radiations.